

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 63201034  
PUBLICATION DATE : 19-08-88

APPLICATION DATE : 10-02-87  
APPLICATION NUMBER : 62029416

APPLICANT : IJICHI SHIYUKEIJIYOU:KK;

INVENTOR : HAMAZAKI HIRONORI;

INT.CL. : C03C 6/02 C03B 32/00 C03C 10/12

TITLE : PRODUCTION OF CRYSTALLIZED GLASS HAVING NEGATIVE THERMAL EXPANSION COEFFICIENT

ABSTRACT : PURPOSE: To produce the title crystallized glass having a negative thermal expansion coefficient by mixing the specified amts. of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder and  $\text{Li}_2\text{O}$  powder into volcanic vitreous deposit powder, heating and melting the powder, relieving the stress, further reheating the material under specified conditions, and annealing its.

CONSTITUTION: From 14–30wt.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder and 7–15wt.%  $\text{Li}_2\text{O}$  powder are added to the powder of SHIRASU (white sandy deposit) as the volcanic vitreous deposit powder, and mixed. The mixed powder is heated at 1,600°C for 1hr in an electric furnace, and melted to form cullet. The cullet is crushed, and reheated in the electric furnace at 1,600°C for 1hr. The stress is then relieved, and the melt is annealed. The obtained glass is kept at 500–800°C for 12–24hr and then annealed, and the crystallized glass having a negative thermal expansion coefficient is obtained.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-201034

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)8月19日

C 03 C 6/02

6570-4G

C 03 B 32/00

6570-4G

C 03 C 10/12

6570-4G

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 負の熱膨張係数を有する結晶化ガラスの製造法

⑯ 特 願 昭62-29416

⑰ 出 願 昭62(1987)2月10日

⑱ 発 明 者 陣 内 和 彦 佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 九州工業技術試験  
所内⑲ 発 明 者 立 山 博 佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 九州工業技術試験  
所内⑳ 発 明 者 木 村 邦 夫 佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 九州工業技術試験  
所内

㉑ 出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

㉒ 出 願 人 株式会社 伊地知種鶏 鹿児島県鹿児島市照国町6番22号  
場㉓ 復代理人 弁理士 有吉 教晴  
最終頁に続く

## 明 細 書

1. 発明の名称 負の熱膨張係数を有する結晶化  
ガラスの製造法

2. 特許請求の範囲

1.  $Al_2O_3$  粉末14~30重量%、 $Li_2O$ 粉末7~15重  
量%、残部火山ガラス質堆積物粉末からなる配合  
の混合粉末を、加熱熔融した後、面除去処理を施  
し、更に550~800℃の温度下で12~24時間再加熱  
した後徐冷することを特徴とする負の熱膨張係数  
を有する結晶化ガラスの製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は天然に大量に存在し、現在あまり多く  
は利用されていないシラスをはじめとする火山ガ  
ラス質堆積物を有効利用し、負の熱膨張係数を有  
するガラスを製造する方法に関し、本発明で得ら  
れるガラスは、その粉末を通常の正の熱膨張係数  
を有するガラスあるいはセラミック粉末等と適量  
混合し、加熱焼結して無膨張焼結体を得る、又は  
それ単味で加熱した際に収縮する事が望まれる部

材を得る等従来のガラスが具備していなかった新  
規な用途に活用出来るものである。

(従来の技術)

火山ガラス質堆積物は $SiO_2$ を主成分として約70  
重量%、その他に $Al_2O_3$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 等を含む一種  
のけい酸塩であり、我が国に広く分布しており、  
その利用方法も多く研究されている。例えば南九  
州に広く分布する火山ガラス質堆積物の一種であ  
るシラスの利用方法の一つとしてガラスへの応用  
があり、特公昭52-17338号公報で示される様な方  
法が提案されている。この特公昭52-17338号公報  
で示されるのは、シラスに対して $CaO$ 、 $ZrO_2$ 及び  
 $ZnO$ を添加して、耐アルカリ性に富んだガラスを  
製造しようとする方法である。

本発明者等も先に、火山ガラス質堆積物に対し  
添加する物質の量や熱処理条件を適宜調整する事  
で強度が大なるガラスの製造方法を開発、特許出  
願をなした(特願昭60-268851号)。

ところでこれらのガラスは全て熱膨張係数は正  
であり、熱膨張係数が約 $80 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ 位の大きな

値を示すガラス程強度が大で、熱膨張係数の大きさと強度とは正比例する傾向にある事が判った。

しかるに耐熱衝撃性を考慮すれば出来る限り熱膨張の少ない材料が好ましい為に、強度は大であるが熱膨張係数は小あるいは全く熱膨張をしないという材料があれば好都合である。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は強度は大で、熱膨張が小あるいは全く熱膨張をしない材料の原料としたり、又それ単味で加熱により収縮する部材として用いる負の熱膨張係数を有するガラスの製造法を提供する事を目的とする。

(問題点を解決する為の手段)

上記本発明の目的を達成する為の手段は次の如くである。即ち $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末14~30重量%、 $\text{Li}_2\text{O}$ 粉末7~15重量%、残部火山ガラス質堆積物粉末からなる配合の混合粉末を、加熱溶解した後、垂除去処理を施し、更に550~800℃の温度下で12~24時間再加熱した後徐冷することを特徴とする負の熱膨張係数を有する結晶化ガラスの製造法である。

上記混合粉末中の $\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{Li}_2\text{O}$ は、ガラス中にユークリプタイト( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )や $\beta$ -ネオボデューメン( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ )結晶の生成過程、及びこれらの結晶の相転移時の収縮性を利用して負の熱膨張係数を有するガラスを得る為であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  14重量%未満あるいは $\text{Li}_2\text{O}$  7重量%未満では必要な量の上記結晶の生成がなく、一方 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が30重量%を越えると融点が高くなり過ぎ、又 $\text{Li}_2\text{O}$ が15重量%を越えると融点が低下し過ぎ結晶が粗大化し得られるガラスの強度低下が激しいが為に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ は14~30重量%、 $\text{Li}_2\text{O}$ は7~15重量%が望ましい。

又再加熱時の温度及び時間は、後述する実施例の結果から出来る限り短時間処理でしかも得られるガラスの熱膨張係数が負の値となる範囲で選定した。

(実施例及び作用)

以下本発明の実施例を示す。

#### 実施例 1

この実施例は、火山ガラス質堆積物として鹿児島

県吉田町に産する所謂吉田シラスを用いた。その吉田シラスの化学組成を下記第1表に示す。この様な吉田シラスの未水洗品粉末83.58gに対し、市販 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末31.81g、市販 $\text{Li}_2\text{O}$  11.86gを混合して混合粉末を得た。該混合粉末の化学組成を同じく下記第1表に示す。

第1表

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$
吉田シラス	75.02	13.93	1.94	1.83	0.51
混合粉末	44.55	37.81	1.15	0.97	0.30

(重量%)

$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{O}$	計
3.83	3.14		100
2.27	1.87	11.08	100

なお上記混合粉末は、吉田シラス58.38重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  29.53重量%、 $\text{Li}_2\text{O}$  11.08重量%の組合せとなる。

この様な組成の混合粉末を、白金皿に入れ電気

炉内で1800℃、1時間加熱溶解しカレットを造り該カレットを74 $\mu\text{m}$ 以下に粉砕し、再び白金皿に入れ電気炉内で1800℃、1時間加熱溶解した後垂除去処理を行った。この垂除去処理は、上記電気炉とは別の予め500℃に保持した炉内に収納されたステンレス容器内にコークス粉を入れ、該コークス粉の中にカーボン製底板及びカーボン製の分割式側板用仕切板を入れそれら底板と仕切板とにより囲まれる内部空間に、上記白金皿内の溶融状態混合物を注入し、施置状態下に30分間保持後徐冷するという方法を行った。

この様にして得られたガラスを切断、研磨して5×5×15(mm)の試料を作り、その後500~800℃の各点に12時間及び24時間保持した後徐冷した製品の熱膨張係数を図面に示す。

この図面に示す結果から、24時間保持の場合は550℃で、熱膨張係数は負の値となり、580~600℃間でその絶対値が最も大きくなり、以後温度を上げるに従って絶対値が徐々に小さくなっているが、800℃迄はいずれも負の値を示している事、

及び12時間程の場合には24時間の場合と比し、全体的に高温側へ移行し、かつ熱膨張係数の絶対値は小なっているが、800℃迄はいずれも負の値を示している事が判る。

#### 実施例 2

上記第1表に示した吉田シラス末水洗品粉末 86.07g、市販 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末15.41g、市販 $\text{Li}_2\text{O}$ 粉末 8.03gを調合し下記第2表に示す如き組成の混合粉末を得た。

第2表

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$
58.96	25.02	1.53	1.28	0.40	3.01

(重量%)

$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{O}$	計
2.47	7.33	100

なお上記混合粉末は、吉田シラス78.8重量%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  14.1重量%、 $\text{Li}_2\text{O}$  7.3重量%の組み合わせとなる。

収縮する事が要求される部材への応用が出来るものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

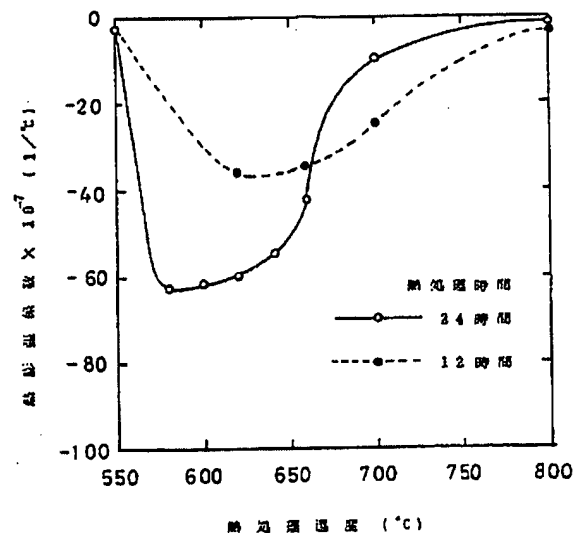
図面は本発明実施例1で得たガラスの熱膨張係数を示すグラフ。

この様な組成の混合粉末を、上記実施例1と同条件下に、加熱溶融してカレットを得る→カレットを粉砕し再び加熱溶融→歪除去処理→徐冷して得たガラスから、同じく $5 \times 5 \times 15(\text{mm})$ の試料を作り、該試料を800℃、24時間再加熱した後に徐冷して得た製品につき、その熱膨張係数を測定した結果、 $-18 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ であった。

#### 〈発明の効果〉

以上述べて来た如く、本発明によれば従来では存在しなかった負の熱膨張係数を有するガラスを得る事が出来る。従ってこのガラスを再度粉砕し通常の正の熱膨張係数を有するガラスやセラミック粉と適量組合わせた原料粉末を焼結すれば、その組み合わせに応じ熱膨張が非常に少ないあるいは全く熱膨張をしない焼結体を得る事が可能で、その焼結体の強度は本発明方法で得られるガラスに組み合わせる相手材により維持すればよいので高強度の焼結体を得る事も出来る。

従って温度変化によりその寸法精度が変化しない事が要求される部材、又は逆に温度上昇に伴い



特許出願人 工業技術院長 (他1名)  
 復代理人 有吉 教晴

第1頁の続き

⑬発明者 伊地知 正勝

鹿児島県鹿児島市照国町6番22号 株式会社伊地知種鶏場  
内

⑭発明者 浜崎 廣教

鹿児島県鹿児島市照国町6番22号 株式会社伊地知種鶏場  
内